

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

**CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRY  
FOR METAL LAYERS AND FILMS**

## 2. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION1. Field of the Invention.

The present invention relates to a chemical mechanical polishing slurry for semiconductor integrated circuit manufacturing and, more particularly, to improved chemical mechanical polishing slurries for polishing metal layers and thin-films used in semiconductor integrated circuit manufacturing.

2. Background of the Related Art.

A semiconductor wafer typically includes a substrate, such as a silicon or gallium arsenide wafer, on which a plurality of transistors have been formed. Transistors are chemically and physically connected into a substrate by patterning regions in the substrate and layers on the substrate. The transistors are interconnected through the use of well known multilevel interconnects to form functional circuits. Typical multilevel interconnects are comprised of stacked thin-films consisting of one or more of the following: titanium (Ti), titanium nitride (TiN), tantalum (Ta), aluminum-copper (Al-Cu), aluminum silicon (Al-Si), copper (Cu), tungsten (W), and various combinations thereof.

The traditional technique for forming interconnects has been improved by the disclosure of U. S. Patent No. 4,789,648 to Chow et al. relating to a method for producing coplanar multilevel metal/insulator films on a substrate. This technique,

which has gained wide interest and produces multilevel interconnects, utilizes chemical mechanical polishing (CMP) to planarize the surface of the metal layers or thin-films during the various stages of device fabrication. In general, CMP involves the concurrent chemical and mechanical polishing of an overlying first layer to expose the surface of a non-planar second layer on which the first layer is formed. One such process is described in U. S. Patent No. 4,789,648 to Beyer et al., the specification of which are incorporated herein by reference. Briefly, Beyer et al. discloses a CMP process using a polishing pad and a slurry to remove a first layer at a faster rate than a second layer until the surface of the overlying material becomes coplanar with the upper surface of the initially covered second layer. For a more detailed explanation of chemical mechanical polishing, please see U. S. Patent Nos. 4,671,851, 4,910,155 and 4,944,836, the specifications of which are incorporated herein by reference.

Polishing slurry composition is an important factor in providing a manufacturable chemical mechanical polishing process. Typical polishing slurries available for CMP processes contain an abrasive such as silica or alumina in an acidic or basic solution. For example, U. S. Patent No. 4,789,648 to Beyer et al. discloses a slurry formulation using alumina abrasives in conjunction with sulfuric, nitric, acetic acids and deionized water. Similarly, U. S. Patent No. 5,209,816 to Yu et al. discloses a slurry for polishing aluminum using alumina abrasives in conjunction with phosphoric acid, hydrogen peroxide, and deionized water. U. S. Patent Nos. 5,391,258 and 5,476,606 to Brancaloni et al. discloses a slurry for polishing a composite of metal and silica which includes an aqueous medium, abrasive particles and an anion which controls the rate of removal of silica. The anion contains at least two acid groups and the pKa of the first dissociable acid is not substantially larger than the pH of the polishing slurry, wherein the term substantially is defined as 0.5 units.

Other polishing slurries for use in CMP processes are described in U. S. Patent No. 5,354,490 to Yu et al., U. S. Patent No. 5,340,370 to Cadien et al., U. S.

Patent No. 5,209,816 to Yu et al., U. S. Patent No. 5,157,876 to Medellin, U. S. Patent No. 5,137,544 to Medellin, and U. S. Patent No. 4,956,313 to Core et al., the specifications of which are incorporated herein by reference.

Although many of the slurry compositions are suitable for limited purposes, the slurries described above tend to produce poor film removal traits for the underlying films or produce deleterious film-corrosion which leads to poor manufacturing yield of typical multilevel metallization structures. In addition, the polishing slurries tend to exhibit unacceptable polishing rates and corresponding selectivity levels to the insulator media.

Accordingly, a need remains for improved polishing slurries and processes related thereto which provide uniform metal layers and thin-films, free from undesirable contaminants and surface imperfections. In particular, it is highly desirable to produce a polishing slurry for multilevel interconnects having low selectivity to the barrier films, e.g., Ti, TiN, Ta, and high selectivity to the insulator media surrounding the multilevel interconnects, e.g., silica, spin on glass, and low-k dielectric materials, which are not hazardous or corrosive. A further need remains for a single slurry which is capable of providing both the low selectivities and high selectivities to the barrier and insulator films, respectively.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a chemical mechanical polishing slurry for polishing metal layers and thin-films. The polishing slurry includes an aqueous medium, an abrasive, an oxidizing agent, and organic acid. In one preferred embodiment, the abrasive is a metal oxide abrasive consisting of metal oxides aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron, a mean aggregate diameter less

---

than about 0.4 micron and a force sufficient to repel and overcome the van der Waals forces between abrasive aggregates themselves. In another preferred embodiment, the abrasive is a metal oxide abrasive consisting of discrete, individual metal oxide spheres having a primary particle diameter less than 0.4 micron (400nm) and a surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250 m<sup>2</sup>/g. Also disclosed is a method of polishing metal layers with the polishing slurry of the present invention.

Depending on the choice of the oxidizing agent, the organic acid, and other desirable additives, the polishing slurry can be tailored to provide effective polishing to metal layers at desired polishing rates while minimizing surface imperfections, defects and uncontrollable corrosion. In addition, the polishing slurry of the present invention has been found to significantly lower or inhibit the silicon dioxide polishing rate, thus yielding enhanced selectivity with respect to the insulator layer. Furthermore, the polishing slurry may be effectively used to provide controlled polishing selectivities to other thin-film materials used in current integrated circuit technology, such as titanium, titanium nitride and the like.

### 3. Brief description of the drawings

Figure 1 is a schematic of the set-up used for the electrochemical measurements of metallic dissolution during and after abrasion, as illustrated in Example 6.

Figure 2 is an illustration of electrochemical data measured as a function of polishing in A/cm<sup>2</sup> on the x-axis versus potential in volts on the y-axis during abrasion and following abrasion of a aluminum-copper slug.

Figure 3 is an illustration of the change in corrosion potential in volts on the y-axis measured as a function of time on the x-axis once the surface abrasion has been discontinued.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is directed to a chemical mechanical polishing slurry for polishing metal layers and thin-films which includes an aqueous medium, an abrasive, an oxidizing agent, and an organic acid. The polishing slurry has been found to yield high selectivity to the insulator layer. Preferably, the polishing slurry further provides low selectivity to the barrier metal layer or thin-film.

The abrasive is typically a metal oxide abrasive characterized as having a surface area, as calculated from the method of S. Brunauer, P. H. Emmet, and I. Teller, J. Am. Chemical Society, Volume 60, Page 309 (1938) and commonly referred to as BET, ranging from about 5 m<sup>2</sup>/g to about 430 m<sup>2</sup>/g and should be of a high purity. High purity means that the total impurity content, from sources such as raw material impurities and trace processing contaminants, is typically less than 1% and preferably less than 0.01% (i. e. 100 ppm).

The metal oxide abrasive of the present invention is selected from the group of alumina, titania, zirconia, germania, silica, ceria and mixtures thereof. Preferably, the metal oxide is a fumed or precipitated abrasive and, more preferably is a fumed abrasive. The metal oxide abrasive may be produced utilizing techniques known to those skilled in the art. For example, the production of fumed metal oxides is a well-documented process which involves the hydrolysis of suitable feedstock vapor (such as aluminum chloride for an alumina abrasive) in a flame of hydrogen and oxygen. Molten particles of roughly spherical shapes are formed in the combustion process, the

diameters of which are varied through process parameters. These molten spheres of alumina or similar oxide, typically referred to as primary particles, fuse with one another by undergoing collisions at their contact points to form branched, three dimensional chain-like aggregates. The force necessary to break aggregates is considerable and often considered irreversible. During cooling and collecting, the aggregates undergo further collision that may result in some mechanical entanglement to form agglomerates. Agglomerates are thought to be loosely held together by van der Waals forces and can be reversed, i.e. de-agglomerated, by proper dispersion in a suitable media.

Precipitated abrasives may be manufactured utilizing conventional techniques and are typically formed by the coagulation of the desired particles from an aqueous medium under the influence of high salt concentrations, acids or other coagulants. The particles are filtered, washed, dried and separated from residues of other reaction products by conventional techniques known to those skilled in the art. In addition, the abrasive may be produced from other suitable technologies, such as sol-gel and plasma processing.

In one preferred embodiment, the metal oxide abrasive consists of metal oxides aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron, a mean aggregate diameter less than about 0.4 micron and a force sufficient to repel and overcome the van der Waals forces between abrasive aggregates themselves. Such metal oxide abrasive has been found to be effective in minimizing or avoiding scratching, pit marks, divots and other surface imperfections during polishing. The aggregate size distribution in the present invention may be determined utilizing known techniques such as transmission electron microscopy (TEM). The mean aggregate diameter refers to the average equivalent spherical diameter when using TEM image analysis, i. e. based on the cross-sectional area of the aggregate. By force is meant that either the surface potential or the

hydration force of the metal oxide particles must be sufficient to repel and overcome the van der Waals attractive forces between the particles.

In another preferred embodiment, the metal oxide abrasive consists of discrete, individual metal oxide spheres having a primary particle diameter less than 0.4 micron (400nm) and a surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250 m<sup>2</sup>/g. ]

→ Preferably, the metal oxide abrasive is incorporated into the aqueous medium of the polishing slurry as a concentrated aqueous dispersion of metal oxides, which aqueous dispersion of metal oxide abrasives typically ranges from about 3% to about 45% solids and, preferably, between 10% and 20% solids. The aqueous dispersion of metal oxides may be produced utilizing conventional techniques, such as slowly adding the metal oxide abrasive to an appropriate media, for example, deionized water, to form a colloidal dispersion. The dispersion is typically completed by subjecting it to high shear mixing conditions known to those skilled in the art. The pH of the slurry may be adjusted away from the isoelectric point, as described below, to maximize colloidal stability.

In a more preferred embodiment, the concentrated aqueous dispersion of metal oxides has a mean aggregate size distribution less than 0.3 micron and also have a maximum zeta potential greater than ±10 millivolts. Zeta potential ( $\zeta$ ) is the potential difference, measured in a liquid, between the shear plane and the bulk of the liquid beyond the limits of the electrical double layer. The zeta potential is dependent on the pH of the aqueous medium. For a given metal oxide abrasive composition, the isoelectric point is defined as the pH at which zeta potential is zero. As the pH is increased or decreased away from the isoelectric point, the surface charge is increased negatively or positively, respectively. As the pH continues to increase or decrease, the surface charge will reach an asymptote, the asymptote being referred to as the maximum zeta potential. It should be noted that the maximum zeta potential and isoelectric point



are functions of the metal oxide composition and that the maximum zeta potential can be effected by the addition of salts to the aqueous medium. For a more complete discussion of zeta potentials, please see R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science* (Academic Press 1981).

The loading level of the abrasive in the polishing slurry may comprise between 0.5% and 55% of the slurry depending on the degree of abrasion required. The abrasion capability of the metal oxide, in turn, is a function of the particle composition, the degree of crystallinity and the crystalline phase, e. g. gamma or alpha. In order to achieve the desired selectivity and polishing rate, it has been found that the optimum surface area and loading level of the metal oxide abrasive may vary. For example, an alumina abrasive typically has a solids loading level in the final polishing slurry ranging between about 1% and about 12%, preferably between 2% and 8%, more preferably between 3% and 6%.

The oxidizing agent of the present invention is added to the polishing slurry to oxidize the metal layer to its corresponding oxide or ions. For example, in the present invention, an oxidizing agent may be used to oxidize a metal layer to its corresponding oxide, such as aluminum to aluminum oxide or copper to copper oxide. The layer is mechanically polished to remove the respective oxide from the layer. Although a wide range of oxidizing agents may be used, suitable agents include oxidizing metal salts, oxidizing metal complexes, nonmetallic oxidizing acids such as peracetic and periodic acids, iron salts such as nitrates, sulfates, EDTA, citrates, potassium ferricyanide and the like, aluminum salts, sodium salts, potassium salts, ammonium salts, quaternary ammonium salts, phosphonium salts, or other cationic salts of peroxides, chlorates, perchlorates, nitrates, permanganates, persulfates and mixtures thereof. Furthermore, it is expected that water may also be used as an effective oxidizing agent in slurries when electronegative metals are used, such as aluminum. The standard electrochemical potential for the oxidation of, for example, aluminum to  $Al^{+3}$  -ions is:  $E_0 = -1.663 +$

$0.0197 \log(\text{Al}^{+3})$  and for the oxidation to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $E_0 = -1.550 - 0.0591 \text{ pH}$ , expressed in Volts, V, against normal hydrogen electrode, NHE (as defined in "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" by M. Pourbaix, Pergamon Press, New York, 1966). The standard potential for  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  reduction is 0 V on the same scale. The actual potential which can be measured during the abrasion of aluminum in some of the electrolytes, without the addition of oxidizers, is -1.4 V vs. NHE. This potential is low enough for vigorous reduction of both  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Electrochemical measurements indicate that the prevailing reduction reaction is that of water.

Typically, the oxidizing agent is present in the slurry in an amount sufficient to ensure rapid oxidation of the metal layer while balancing the mechanical and chemical polishing components of the slurry. As such, the oxidizing agent is typically present in the slurry from about 0.5% to 15% by weight, and preferably in a range between 1% and 7% by weight.

In addition, it has further been found that inorganic acids and salts thereof may be added to the polishing slurry to improve or enhance the polishing rate of the barrier layers in the wafer, such as titanium and tantalum. Preferred inorganic additives include sulfuric acid, phosphoric acid, nitric acid, ammonium salts, potassium salts, sodium salts or other cationic salts of sulfates and phosphates.

A wide range of conventional organic acids may be used in the present invention to enhance the selectivity to oxide polishing rate, such as monofunctional acids, difunctional acids, hydroxyl/carboxylate acids, chelating and non-chelating acids. Preferably, the organic acid is selected from the group of acetic acid, adipic acid, butyric acid, capric acid, caproic acid, caprylic acid, citric acid, glutaric acid, glycolic acid, formic acid, fumaric acid, lactic acid, lauric acid, malic acid, maleic acid, malonic acid, myristic acid, oxalic acid, palmitic acid, phthalic acid, propionic acid, pyruvic

acid, stearic acid, succinic acid, tartaric acid, valeric acid and derivatives thereof. It is also believed that the organic acids of the present invention possess the ability to complex or associate with dissolving metals and improve the removal rate of metal thin-films, such as aluminum, titanium and the like, during the CMP process.

Typically, the organic acid is present in the slurry, individually or in combination with other organic acids, in an amount sufficient to enhance the oxide selectivity without detrimentally effecting the stability of the slurry. As such, the organic acid is typically present in the slurry from about 0.05% to 15% by weight, and preferably in a range between 0.5% and 5.0% by weight.

It has been found that an interrelationship exists between the metal oxide abrasive, the oxidizing agent and the organic acid of the present invention to improve or enhance the selectivity to oxide polishing rate of the polishing slurry.

In order to further stabilize a polishing slurry containing an oxidizing agent against settling, flocculation and decomposition of the oxidizing agent, a variety of additives, such as surfactants, polymeric stabilizers or other surface active dispersing agents, can be used. The surfactant can be anionic, cationic, nonionic, amphoteric and combinations of two or more surfactants can be employed. Furthermore, it has been found that the addition of a surfactant may be useful to improve the within-wafer-non-uniformity (WTWNU) of the wafers, thereby improving the planarity of the surface of the wafer and improving yield.

In general, the amount of an additive used, such as a surfactant, in the present invention should be sufficient to achieve effective steric stabilization of the slurry and will typically vary depending on the particular surfactant selected and the nature of the surface of the metal oxide abrasive. For example, if not enough of a selected surfactant is used, it will have little or no effect on stabilization. On the other hand, too much of

the surfactant may result in undesirable foaming and/or flocculation in the slurry. As a result, additives like surfactants should generally be present in a range between about 0.001% and 10% by weight. Furthermore, the additive may be added directly to the slurry or treated onto the surface of the metal oxide abrasive utilizing known techniques. In either case, the amount of additive is adjusted to achieve the desired concentration in the polishing slurry.

The polishing slurry may be produced using conventional techniques known to those skilled in the art. Typically, the oxidizing agent, organic acid and other desired additives, such as surfactants, are mixed into the aqueous medium, such as deionized or distilled water, at pre-determined concentrations under low shear conditions until such components are completely dissolved in the medium. A concentrated dispersion of the metal oxide abrasive, such as fumed alumina, is added to the medium and diluted to the desired loading level of abrasive in the final polishing slurry.

The polishing slurry of the present invention may be used as one package system (metal oxide abrasive and oxidizing agent, if desired, in a stable aqueous medium), a two package system (the first package consists of the metal oxide abrasive in a stable aqueous medium and the second package consists of the oxidizing agent) or a multi-package system with any standard polishing equipment appropriate for use on the desired metal layer of the wafer. The two or multi package system is used when an oxidizing agent decomposes or hydrolyzes over time. In the two or multi package system, the oxidizing agent and other desirable additives may be added to the slurry just prior to polishing.

The polishing slurry of the present invention has been found to significantly lower or inhibit the silicon dioxide polishing rate, thus yielding enhanced selectivity. In addition, the polishing slurry may be effectively used to provide controlled polishing selectivities to other thin-film materials used as underlayers or barrier films in current

integrated circuit technology, such as titanium, titanium nitride and the like. The polishing slurry of the present invention may be used during the various stages of semiconductor integrated circuit manufacture to provide effective polishing at desired polishing rates while minimizing surface imperfections and defects.

Non-limiting illustrations of the polishing slurry of the present invention follow.

### EXAMPLE 1

Eight polishing slurries were prepared to investigate the interrelationship between the abrasive, the oxidizing agent and the organic acid on polishing and selectivity in accordance with the present invention. The slurries consisted of fumed alumina, an oxidizing agent, an organic acid, and the remainder deionized water. The properties of the slurries are described in Table I. The slurry was utilized to chemically-mechanically polish an aluminum layer having a thickness of approximately 12,000Å using a composite pad available from Rodel, Inc., Newark DE. The polishing conditions and performance results are illustrated in Table II.

TABLE I

Sample	Abrasive Fumed Alumina Concentration (wt%)	Oxidizing Agent Ammonium Persulfate Concentration (wt%)	Organic Acid Succinic Acid Concentration (wt%)
1	6	4	5
2	6	4	0.05
3	6	8	5
4	6	8	0.05
5	3	4	5
6	3	4	0.05
7	3	8	5
8	3	8	0.05

TABLE II

Sample	Pressure (psi)	Flow Rate (ml/min)	Table Speed (rpm)	Spindle Speed (rpm)	Al Polishing Rate (A/min)	Oxide Rate (A/min)	Selectivity*
1	5	200	100	125	4993	13	384:1
2	5	200	100	125	4662	80	58:1
3	5	200	100	125	4782	21	228:1
4	5	200	100	125	4738	54	88:1
5	5	200	100	125	4196	13	323:1
6	5	200	100	125	4177	46	91:1
7	5	200	100	125	4133	15	276:1
8	5	200	100	125	4445	32	139:1

(\*Aluminum:Thermal Oxide Selectivity, i.e. the polishing rate ratio between the aluminum layer and the thermal oxide).

As shown in Table II, increasing the alumina abrasive content from 3 % by weight to 6% by weight in the polishing slurry enhanced the aluminum removal rate by approximately 500 A/minute. Increasing the oxidizing agent, ammonium persulfate, from 4 % to 8 % did not affect any of the response variables significantly. Increasing the organic acid, succinic acid, from 0.05 % (samples 2, 4, 6 and 8) to 5 % (samples 1, 3, 5 and 7) significantly lowered the oxide removal rate, thereby enhanced the selectivity to thermal oxide by approximately 200:1. This example demonstrates the interrelationship between the metal oxide abrasive, the oxidizing agent and the organic acid of the present invention to improve or enhance the selectivity to oxide polishing rate of the polishing slurry.

#### EXAMPLE 2

Seven polishing slurries were prepared to investigate the use of various organic acids at various concentrations and their effect on polishing and selectivity in

accordance with the present invention. The slurries consisted of fumed alumina, an oxidizing agent, an organic acid, and the remainder deionized water. The properties of the slurries are described in Table III. The slurry was utilized to chemically-mechanically polish an aluminum layer having a thickness of approximately 12,000Å with a blown polyurethane felt pad (available from Rippey Corporation, El Dorado Hills, CA). The polishing conditions and performance results are illustrated in Table IV.

TABLE III

Sample	Slurry Abrasive(wt %)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Oxidizer (wt %)	Organic Acid (wt %)
1	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	acetic(0.5 %)
2	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	acetic(3.0 %)
3	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	tartaric(0.5 %)
4	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	tartaric(3.0 %)
5	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	phthalic(0.2 %)
6	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	gluconic(0.5 %)
7	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	gluconic(3.0 %)

TABLE IV

Sample	Pressure (psi)	Flow Rate (ml/min)	Table Speed (rpm)	Spindle Speed (rpm)	Al Polishing Rate (Å/min)	Oxide Rate (Å/min)	Selectivity*
1	5	200	50	50	1963	4.3	457:1
2	5	200	50	50	1451	0.2	7255
3	5	200	50	50	1090	1.75	623
4	5	200	50	50	1128	10.35	109
5	5	200	50	50	1768	12.3	144
6	5	200	50	50	613	17.7	34.6
7	5	200	50	50	341	4.75	71.8

(\*Aluminum:Thermal Oxide Selectivity, i.e. the polishing rate ratio between the aluminum layer and the thermal oxide).

Table IV illustrates the a number of different organic acids may be used in the polishing slurry of the present invention to suppress the oxide polishing rate, thereby significantly improving the selectivity. A desirable high selectivity is typically defined as having a removal rate equal or greater than 50:1 between the first layer (aluminum) and the second layer (thermal oxide). In contrast to the previously disclosed slurries of the prior art, the polishing slurry of the present invention exhibits a high degree of selectivity to the insulator layer, SiO<sub>2</sub>. It should further be noted that the Al rate may need to be improved depending on the desired polishing rate and in order to achieve acceptable wafer throughput.

### EXAMPLE 3

The polishing slurries of samples 3 and 4 in Example 2 were further investigated to demonstrate the effect of the present invention on selectivity to other metal layers. The properties of samples 3 and 4 are reproduced in Table V. The slurry was utilized to chemically-mechanically polish a titanium layer having a thickness of



approximately 12,000Å with a Rodel 28" pad (available from Rodel, Inc., Newark, Delaware). The polishing conditions and performance results are illustrated in Table VI.

TABLE V

Sample	Slurry Abrasive(wt %)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Oxidizer (wt %)	Organic Acid (wt %)
1	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	tartric(0.5 %)
2	Fumed Alumina(5 %)	55	Ammonium Persulfate(4 %)	tartric(3.0 %)

TABLE VI

Sample	Pressure (psi)	Flow Rate (ml/min)	Table Speed (rpm)	Spindle Speed (rpm)	Al Polishing Rate (Å/min)	Ti Rate (Å/min)	Selectivity*
1	5	200	50	50	1090	259	4:1
2	5	200	50	50	1128	598	2:1

(\*Aluminum: Titanium Selectivity, i.e. the polishing rate ratio between the aluminum layer and the titanium).

Table VI demonstrates that, in addition to improving the aluminum to oxide selectivity, the polishing slurry of the present invention may further be used to increase the Ti removal rate, thereby lowering the selectivity to Ti. A desirable low selectivity is typically defined as having a removal rate equal or less than 10:1 between the first and second layers. More preferred is a removal rate equal or less than 5:1 between the first and second layers. This process can be effectively replicated while fabricating

semiconductor circuits to provide the desired selectivity to the Ti cladding film accompanying the Al intra-chip wiring.

It is believed that the buffering capacity or concentration of the organic acid in the polishing slurry has been found to play an important role in promoting low Ti selectivity. The buffering capacity, which may be represented by the free acid component of the slurry, may be determined by utilizing known techniques to calculate the free acid to total acid points.

#### EXAMPLE 4

A polishing slurry was prepared to evaluate the dissolution and self-passivation of aluminum. The slurry consisted of 3% by weight fumed alumina as the abrasive, 3% succinic acid as the organic acid, 4% ammonium persulfate as the oxidizing agent and the remainder deionized water. A rotating disk electrode (RDE) system setup, as illustrated in Figure 1, was adopted to evaluate the dissolution rate of aluminum with a continuous renewal of the aluminum surface by abrasion, as well as the corrosion and passivation of the metal in the slurry immediately after the abrasion. A metallic sample consisting of aluminum and copper in the form of a slug was embedded in a stick-resistant sleeve and attached to a rotating motor. The electrode was placed into an electrochemical cell with a scouring pad at the bottom. With a controlled rotation of 500 rpm and downward pressure of 1200 grams, the metal surface of the slug was abraded by the slurry and its dissolution was determined by simultaneously calculating electrochemical data provided by the electrode. After the measurement with abrasion was complete (taking approximately 100 seconds), the electrode was raised away from the pad while continuing the rotation of the electrode and simultaneously recording the electrode potential. Once the potential was stabilized, after approximately 5 minutes, the potentiodynamic polarization was re-applied to determine the rate of dissolution in the absence of the abrasion. A sweep rate of 10 mV/sec and a sufficiently

large potential range was allowed to provide an estimate of the rates and of the rate determining steps.

The results obtained from the slurry are demonstrated in Figures 2 and 3. During the abrasion step, aluminum dissolves at a rate of  $7.2 \times 10^{-3} \text{ Å/cm}^2$  (1,728 Å/minute). However, as noted in Figure 3, as soon as the abrasion is stopped, the aluminum potential readily increases and the repassivation of the surface sets in. The dissolution of aluminum after the abrasion (which is equivalent to wet etching) is low, that is at about  $1 \times 10^{-5} \text{ Å/cm}^2$  or 2.4 Å/min. The shape of the potential time curve indicates that normally corrosion-sensitive aluminum readily repassivates. As a result, the organic acid was found to act as a corrosion inhibitor, thereby minimizing concerns of any uncontrollable corrosion loss during CMP processing.

As described herein, the oxidizing agent, the organic acid, and other additives, of the polishing slurry can be tailored to provide effective polishing to metal layers at desired polishing rates while minimizing surface imperfections, defects and uncontrollable corrosion loss. In addition, the polishing slurry of the present invention has been found to significantly lower or inhibit the silicon dioxide polishing rate, thus yielding enhanced selectivity with respect to the dielectric layer. Furthermore, the polishing slurry may be effectively used to provide controlled polishing selectivities to other thin-film materials used in current integrated circuit technology, such as copper and titanium, as well as underlayers such as titanium, titanium nitride, titanium tungsten and similar alloys.

It is further understood that the present invention is not limited to the particular embodiments shown and described herein, but that various changes and modifications may be made without departing from the scope and spirit of the invention.

What is claimed is:

#### 4. Claims

1. A chemical-mechanical polishing slurry for polishing a substrate containing an insulator layer and at least one metal layer or thin-film comprising:  
an aqueous medium;  
an abrasive;  
an oxidizing agent; and  
an organic acid,  
wherein the selectivity between said metal layer or thin-film and said insulator layer is equal or greater than 50:1.
2. The slurry of claim 1, wherein said aqueous medium is deionized water.
3. The slurry of claim 1, wherein said aqueous medium is distilled water.
4. The slurry of claim 1, wherein said abrasive is a metal oxide abrasive.
5. The slurry of claim 4, wherein said metal oxide abrasive is selected from the group consisting of: alumina, ceria, germania, silica, titania, zirconia, and mixtures thereof.
6. The slurry of claim 4, wherein said metal oxide abrasive consists of metal oxides aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron, a mean aggregate diameter less than about 0.4 micron.
7. The slurry of claim 4, wherein said metal oxide abrasive consists of discrete, individual metal oxide spheres having a primary particle diameter less than 0.400 micron and a surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250m<sup>2</sup>/g.

8. The slurry of claim 1, wherein said abrasive has a surface area ranging from about  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  to about  $430 \text{ m}^2/\text{g}$ .

9. The slurry of claim 8, wherein said abrasive has a surface area ranging from about  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  to about  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10. The slurry of claim 1, wherein said abrasive is present in said slurry in a range between about 0.5% and 55% by weight.

11. The slurry of claim 10, wherein said abrasive is present in said slurry in a range between about 1% and 10% by weight.

12. The slurry of claim 4, wherein said metal oxide abrasive is a precipitated abrasive or a fumed abrasive.

13. The slurry of claim 5, wherein said alumina is a precipitated alumina or a fumed alumina.

14. The slurry of claim 1, wherein said oxidizing agent is an oxidizing metal salt.

15. The slurry of claim 1, wherein said oxidizing agent is an oxidizing metal complex.

16. The slurry of claim 1, wherein said oxidizing agent is an oxidizing nonmetallic compound.

17. The slurry of claim 16, wherein said oxidizing nonmetallic compound is ammonium persulfate, hydrogen peroxide, peracetic acid, periodic acid and mixtures thereof.

18. The slurry of claim 1, wherein said oxidizing agent is selected from the group consisting of: iron salts, aluminum salts, sodium salts, potassium salts, ammonium salts, quaternary ammonium salts, phosphonium salts, peroxides, chlorates, perchlorates, nitrates, permanganates, persulfates and mixtures thereof.

19. The slurry of claim 1, wherein said organic acid is selected from the group consisting of: monofunctional acids, di-functional acids, hydroxyl acids, carboxylate acids, chelating acids and non-chelating acids, and mixtures thereof.

20. The slurry of claim 1, wherein said organic acid is selected from the group consisting of: acetic acid, adipic acid, butyric acid, capric acid, caproic acid, caprylic acid, citric acid, glutaric acid, glycolic acid, formic acid, fumaric acid, lactic acid, lauric acid, malic acid, maleic acid, malonic acid, myristic acid, oxalic acid, palmitic acid, phthalic acid, propionic acid, pyruvic acid, stearic acid, succinic acid, tartaric acid, valeric acid and derivatives thereof.

21. The slurry of claim 1, wherein said organic acid is present in said slurry in an amount sufficient to improve the oxide selectivity of said slurry.

22. The slurry of claim 21, wherein said organic acid is present in an amount between 0.5% and about 7% by weight.

23. The slurry of claim 1, wherein said slurry further comprises a surfactant.

24. The slurry of claim 23, wherein said surfactant is selected from the group consisting of: anionic surfactants, cationic surfactants, nonionic surfactants, amphoteric surfactants, and mixtures thereof.
25. The slurry of claim 1, wherein said slurry further comprises an inorganic acid.
26. The slurry of claim 1, wherein said slurry further comprises an inorganic salt.
27. A method for chemical-mechanical polishing of a substrate containing an insulator layer and at least one metal layer or thin-film, the method which comprises the steps of:
- a) providing a chemical mechanical polishing slurry comprising: an aqueous medium, an abrasive, an oxidizing agent, and an organic acid, wherein the selectivity between said metal layer or thin-film and said insulator layer is equal or greater than 50:1; and
  - b) chemical mechanical polishing a metal layer or thin-film on a semiconductor substrate with said slurry.
28. The method of claim 27, wherein said metal layer or thin-film is selected from the group consisting of: aluminum, copper, titanium, tantalum, and alloys thereof.
29. The method of claim 28, wherein said metal layer or thin-film is aluminum or aluminum alloy.

30. The method of claim 29, wherein said aluminum layer or thin-film further comprises at least one underlayer selected from the group consisting of titanium, titanium nitride, titanium tungsten, tantalum, and mixtures thereof.
31. The method of claim 28, wherein said metal-layer or thin-film is copper.
32. The method of claim 31, wherein said copper layer or thin-film further comprises at least one underlayer selected from the group consisting of: titanium, titanium nitride, titanium tungsten, tantalum, and mixtures thereof.
33. The method of claim 27, wherein said aqueous medium is deionized water.
34. The method of claim 27, wherein said aqueous medium is distilled water.
35. The method of claim 27, wherein said abrasive is a metal oxide abrasive.
36. The method of claim 35, wherein said metal oxide abrasive is selected from the group consisting of: alumina, ceria, germania, titania, silica, zirconia, and mixtures thereof.
37. The method of claim 35, wherein said metal oxide abrasive consists of metal oxides aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron, a mean aggregate diameter less than about 0.4 micron.
38. The method of claim 35, wherein said metal oxide abrasive consists of discrete, individual metal oxide spheres having a primary particle diameter less than 0.400 micron and corresponding surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250 m<sup>2</sup>/g.



39. The method of claim 27, wherein said abrasive has a surface area ranging from about 5 m<sup>2</sup>/g to about 430 m<sup>2</sup>/g.
40. The method of claim 39, wherein said abrasive has a surface area ranging from about 30 m<sup>2</sup>/g to about 170 m<sup>2</sup>/g.
41. The method of claim 27, wherein said abrasive is present in said slurry in a range between about 0.5 % and 55 % by weight.
42. The method of claim 41, wherein said abrasive is present in said slurry in a range between about 1 % and 10 % by weight.
43. The method of claim 35, wherein said metal oxide abrasive is a precipitated abrasive or a fumed abrasive.
44. The method of 36, wherein said alumina is a precipitated alumina or a fumed alumina.
45. The method of claim 27, wherein said oxidizing agent is an oxidizing metal salt.
46. The method of claim 27, wherein said oxidizing agent is an oxidizing metal complex.
47. The method of claim 27, wherein said oxidizing agent is an oxidizing nonmetallic complex.

48. The method slurry of claim 47, wherein said oxidizing nonmetallic complex is ammonium persulfate, hydrogen peroxide, peracetic acid, periodic acid and mixtures thereof.

49. The method of claim 27, wherein said oxidizing agent is selected from the group consisting of: iron salts, aluminum salts, sodium salts, potassium salts, ammonium salts, quaternary ammonium salts, phosphonium salts, peroxides, chlorates, perchlorates, nitrates, permanganates, persulfates and mixtures thereof.

50. The method of claim 27, wherein said organic acid is selected from the group consisting of: monofunctional acids, di-functional acids, hydroxyl acids, carboxylate acids, chelating acids and non-chelating acids, and mixtures thereof.

51. The method of claim 50, wherein said organic acid is selected from the group consisting of: acetic acid, adipic acid, butyric acid, capric acid, caproic acid, caprylic acid, citric acid, glutaric acid, glycolic acid, formic acid, fumaric acid, lactic acid, lauric acid, malic acid, maleic acid, malonic acid, myristic acid, oxalic acid, palmitic acid, phthalic acid, propionic acid, pyruvic acid, stearic acid, succinic acid, tartaric acid, valeric acid and derivatives thereof.

52. The method of claim 27, wherein said organic acid is present in said slurry in an amount sufficient to improve the oxide selectivity of said slurry.

53. The method of claim 52, wherein said organic acid is present in an amount between 0.5% and about 7% by weight.

54. The method of claim 27, wherein said slurry further comprises a surfactant.

55. The method of claim 54, wherein said surfactant is selected from the group consisting of: anionic surfactants, cationic surfactant, nonionic surfactants, amphoteric surfactants, and mixtures thereof.

56. The method of claim 27, wherein said slurry further comprises an inorganic acid.

57. The method of claim 27, wherein said slurry further comprises an inorganic salt.

58. The method of claim 30, wherein the selectivity between said aluminum layer or thin-film and said underlayer is equal or less than 10:1.

59. The method of claim 32, wherein the selectivity between said copper layer or thin-film and said underlayer is equal or less than 10:1.

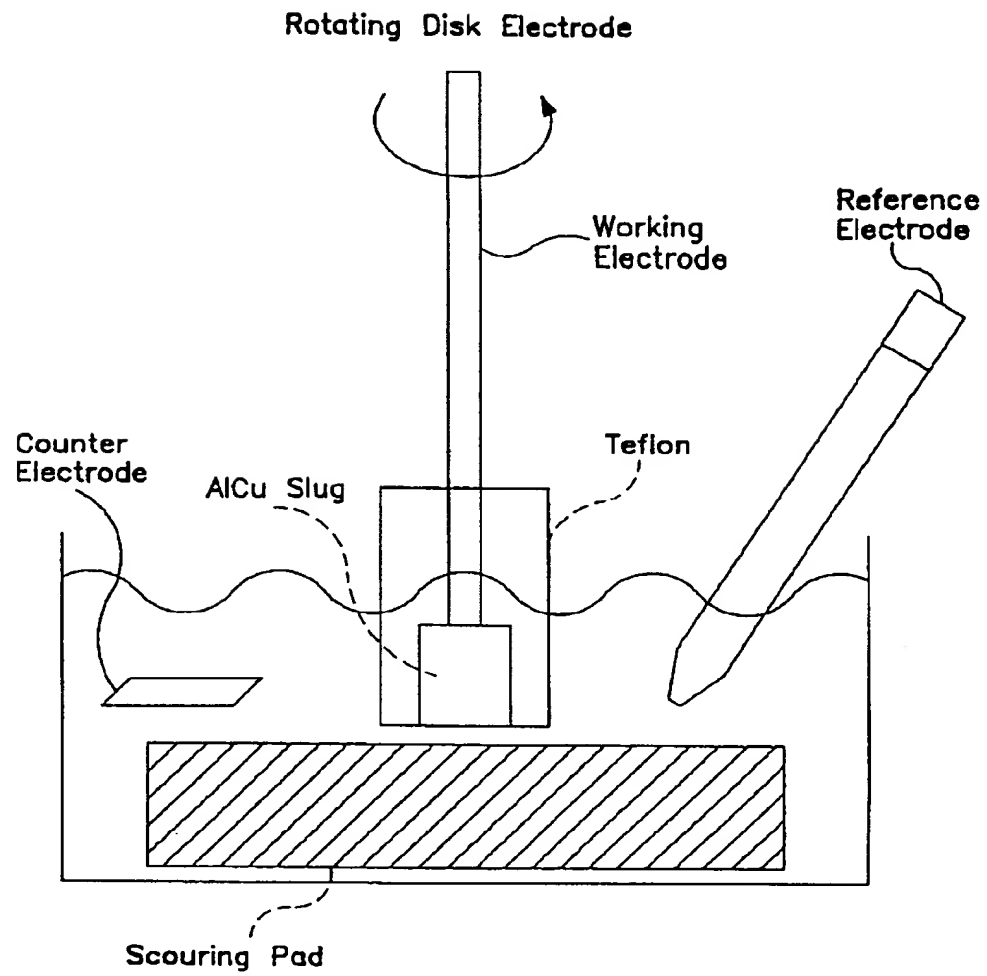


FIG. 1

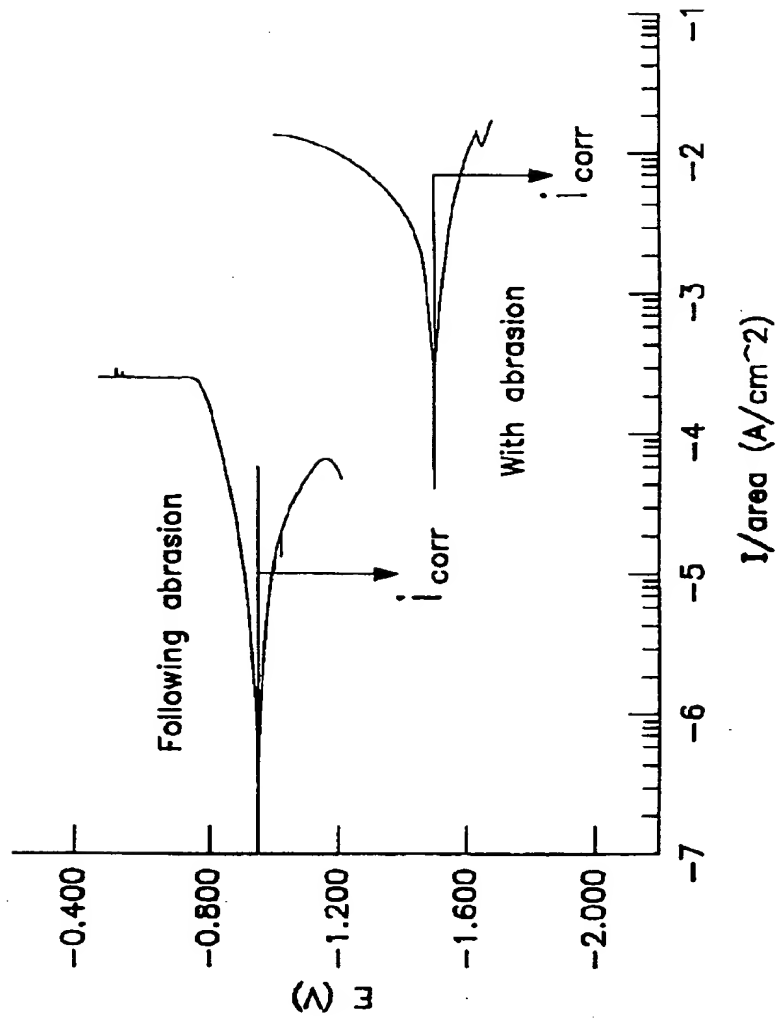


FIG. 2

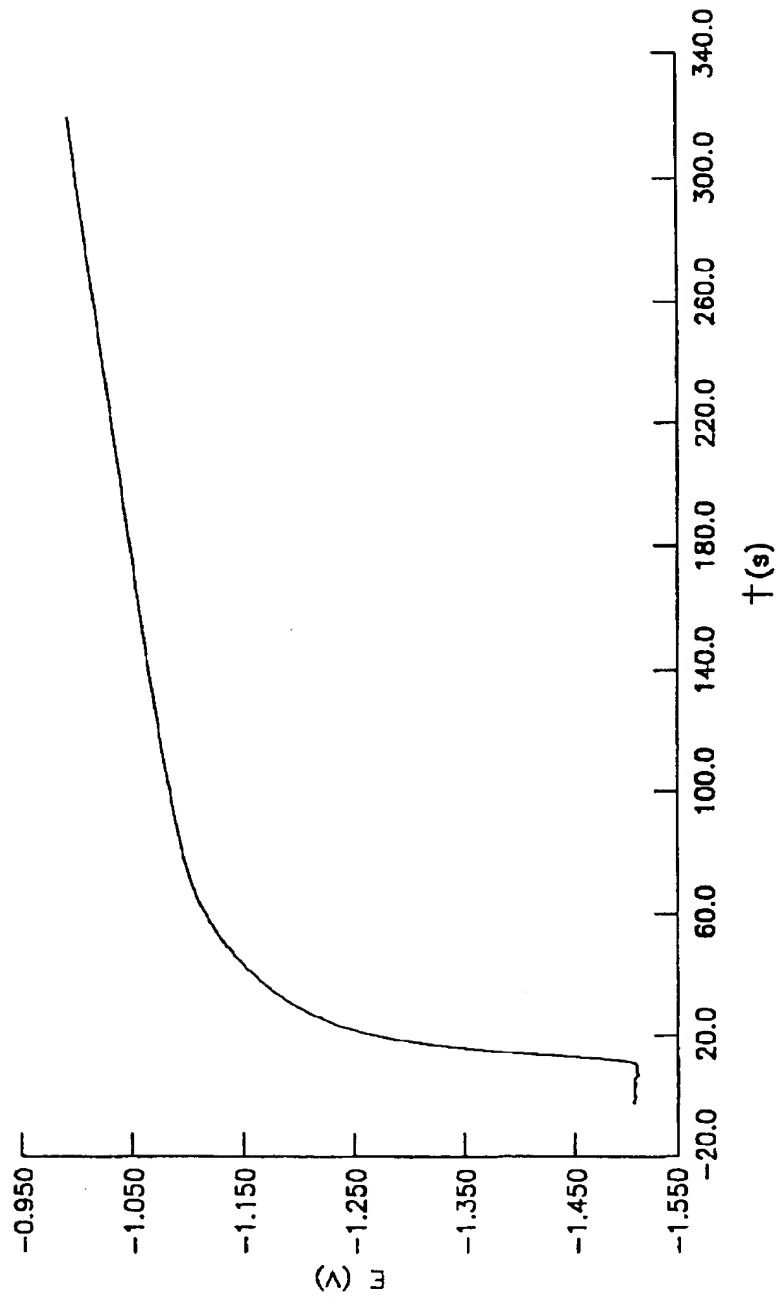


FIG. 3

## 1. Abstract

A polishing slurry for chemically mechanically polishing metal layers and films during the various stages of multilevel interconnect fabrication associated with integrated circuit manufacturing. The slurry includes an aqueous medium, an abrasive, an oxidizing agent, and an organic acid. The polishing slurry has been found to significantly lower or inhibit the silicon dioxide polishing rate, thus yielding enhanced selectivity. In addition, the polishing slurry is useful in providing effective polishing to metal layers at desired polishing rates while minimizing surface imperfections and defects.

Also disclosed is a method for producing coplanar metal/insulator films on a substrate utilizing the slurry of the present invention and chemical mechanical polishing technique relating thereto.

## 2. Representative Drawing

Fig. 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-44047

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 4 C 11/00 1/08			B 2 4 C 11/00 1/08	G

審査請求 未請求 請求項の数59 OL 外国語出願 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平9-119404

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月9日

(31) 優先権主張番号 08/644509

(32) 優先日 1996年5月10日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 391010758

キャボット コーポレーション

CABOT CORPORATION

アメリカ合衆国, マサチューセッツ

02109-1806, ポストン, ステイト スト

リート 75

(72) 発明者 デブラ エル. シューパー

アメリカ合衆国, カリフォルニア 95762,

エル ドラド ヒルズ, シルクウッド プ

レイス 3812

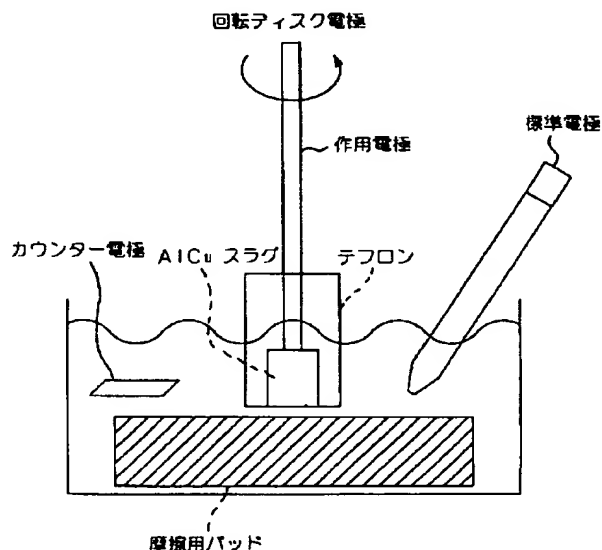
(74) 代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の層と膜に使用される化学的機械的研磨用スラリー

(57) 【要約】

集積回路の製造に伴う多重レベルの相互接続の形成の各種の段階において金属層と膜を化学的・機械的に研磨するためのスラリー。本研磨用スラリーは、水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含んでなる。本研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に低め又は抑え、このため高い選択性を生み出すことが分かった。また、本研磨用スラリーは、表面の欠陥や不完全性を抑えながら所望の研磨速度で金属層を効果的に研磨するのに有用である。また、本発明のスラリーを用いて基板上の共面の金属/絶縁材膜を形成する方法、それに関連する化学的・機械的研磨技術が開示される。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む、絶縁材層と少なくとも1つの金属層又は薄膜を有する基板を研磨するための化学的・機械的研磨用スラリーであって、前記金属層又は薄膜と前記絶縁材層との選択性が50：1以上であることを特徴とする化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項2】 前記水系媒体が脱イオン水である請求項1に記載のスラリー。

【請求項3】 前記水系媒体が蒸留水である請求項1に記載のスラリー。

【請求項4】 前記研磨材が金属酸化物の研磨材である請求項1に記載のスラリー。

【請求項5】 前記金属酸化物の研磨材がアルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項4に記載のスラリー。

【請求項6】 前記金属酸化物の研磨材が、約1.0  $\mu$ m未満のサイズ分布と約0.4  $\mu$ m未満の平均凝集体直径を有する金属酸化物の凝集体からなる請求項4に記載のスラリー。

【請求項7】 前記金属酸化物の研磨材が、0.400  $\mu$ m未満の一次粒径と約10  $m^2/g$ ～約250  $m^2/g$ の表面積を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子からなる請求項4に記載のスラリー。

【請求項8】 前記研磨材が約5  $m^2/g$ ～約430  $m^2/g$ の表面積を有する請求項1に記載のスラリー。

【請求項9】 前記研磨材が約30  $m^2/g$ ～約170  $m^2/g$ の表面積を有する請求項8に記載のスラリー。

【請求項10】 前記研磨材が前記スラリー中に約0.5～55重量%の範囲で存在する請求項1に記載のスラリー。

【請求項11】 前記研磨材が前記スラリー中に約1～10重量%の範囲で存在する請求項10に記載のスラリー。

【請求項12】 前記金属酸化物の研磨材が沈降研磨材又はヒュームド研磨材である請求項4に記載のスラリー。

【請求項13】 前記アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項5に記載のスラリー。

【請求項14】 前記酸化剤が酸化性の金属塩である請求項1に記載のスラリー。

【請求項15】 前記酸化剤が酸化性の金属錯体である請求項1に記載のスラリー。

【請求項16】 前記酸化剤が酸化性の非金属化合物である請求項1に記載のスラリー。

【請求項17】 前記酸化性の非金属化合物が、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酢酸、過ヨウ素酸、及びそれらの混合物である請求項16に記載のスラリー。

【請求項18】 前記酸化剤が、鉄塩、アルミニウム

塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項1に記載のスラリー。

【請求項19】 前記有機酸が、一官能価酸、二官能価酸、ピロキシル酸、カルボキシレート酸、キレート化酸、非キレート化酸、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項1に記載のスラリー。

【請求項20】 前記有機酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カブリン酸、カブロン酸、カブリン酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、バルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、バレアリン酸、及びこれらの誘導体からなる群より選択された請求項1に記載のスラリー。

【請求項21】 前記有機酸が前記スラリー中に前記スラリーの酸化物選択性を改良するのに十分な量で存在する請求項1に記載のスラリー。

【請求項22】 前記有機酸が約0.5～7重量%の量で存在する請求項21に記載のスラリー。

【請求項23】 前記スラリーが界面活性剤をさらに含む請求項1に記載のスラリー。

【請求項24】 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項23に記載のスラリー。

【請求項25】 前記スラリーが無機酸をさらに含む請求項1に記載のスラリー。

【請求項26】 前記スラリーが無機塩をさらに含む請求項1に記載のスラリー。

【請求項27】 絶縁材層と少なくとも1つの金属層又は薄膜を有する基板を化学的・機械的に研磨する方法であって、

a) 水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む化学的・機械的研磨用スラリーを提供し、ここで、前記金属層又は薄膜と前記絶縁材層との選択性が50：1以上であり、

b) 前記スラリーを用いて半導体基板上の前記金属層又は薄膜を化学的・機械的に研磨する、各工程を含む化学的・機械的研磨方法。

【請求項28】 前記金属層又は薄膜が、アルミニウム、銅、チタン、タンタル、及びこれらの合金からなる群より選択された請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記金属層又は薄膜がアルミニウム又はアルミニウム合金である請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記アルミニウム層又は薄膜が、チタン、窒化チタン、窒化タングステン、チタンタングステン、タンタル、及びこれらの混合物からなる群より選択

された少なくとも1つの下層をさらに含む請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記金属層又は薄膜が銅である請求項28に記載の方法。

【請求項32】 前記銅層又は薄膜が、チタン、窒化チタン、窒化タングステン、チタンタングステン、タンタル、及びこれらの混合物からなる群より選択された少なくとも1つの下層をさらに含む請求項31に記載の方法。

【請求項33】 前記水系媒体が脱イオン水である請求項27に記載の方法。

【請求項34】 前記水系媒体が蒸留水である請求項27に記載の方法。

【請求項35】 前記研磨材が金属酸化物の研磨材である請求項27に記載の方法。

【請求項36】 前記金属酸化物の研磨材がアルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項35に記載の方法。

【請求項37】 前記金属酸化物の研磨材が、約1.0  $\mu\text{m}$ 未満のサイズ分布と約0.4  $\mu\text{m}$ 未満の平均凝集体直径を有する金属酸化物の凝集体からなる請求項35に記載の方法。

【請求項38】 前記金属酸化物の研磨材が、0.400  $\mu\text{m}$ 未満の一次粒径と約10  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約250  $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子からなる請求項35に記載の方法。

【請求項39】 前記研磨材が約5  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約430  $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する請求項27に記載の方法。

【請求項40】 前記研磨材が約30  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約170  $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する請求項39に記載の方法。

【請求項41】 前記研磨材が前記スラリー中に約0.5～5.5重量%の範囲で存在する請求項27に記載の方法。

【請求項42】 前記研磨材が前記スラリー中に約1～10重量%の範囲で存在する請求項41に記載の方法。

【請求項43】 前記金属酸化物の研磨材が沈降研磨材又はヒュームド研磨材である請求項35に記載の方法。

【請求項44】 前記アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項36に記載の方法。

【請求項45】 前記酸化剤が酸化性の金属塩である請求項27に記載の方法。

【請求項46】 前記酸化剤が酸化性の金属錯体である請求項27に記載の方法。

【請求項47】 前記酸化剤が酸化性の非金属錯体である請求項27に記載の方法。

【請求項48】 前記酸化性の非金属化合物が、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酢酸、過ヨウ素酸、及びそれらの混合物である請求項47に記載の方法。

【請求項49】 前記酸化剤が、鉄塩、アルミニウム

塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項27に記載の方法。

【請求項50】 前記有機酸が、一官能価酸、二官能価酸、ヒロキシル酸、カルボキシレート酸、キレート化酸、非キレート化酸、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項27に記載の方法。

【請求項51】 前記有機酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カブリン酸、カブロン酸、カブリン酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、バルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ビルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、バレアリン酸、及びこれらの誘導体からなる群より選択された請求項50に記載の方法。

【請求項52】 前記有機酸が前記スラリー中に前記スラリーの酸化物選択性を改良するのに十分な量で存在する請求項27に記載の方法。

【請求項53】 前記有機酸が約0.5～7重量%の量で存在する請求項52に記載の方法。

【請求項54】 前記スラリーが界面活性剤をさらに含む請求項54に記載の方法。

【請求項55】 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項54に記載の方法。

【請求項56】 前記スラリーが無機酸をさらに含む請求項27に記載の方法。

【請求項57】 前記スラリーが無機塩をさらに含む請求項27に記載の方法。

【請求項58】 前記アルミニウム層又は薄膜と前記下層との選択性が10:1以下である請求項30に記載の方法。

【請求項59】 前記銅層又は薄膜と前記下層との選択性が10:1以下である請求項32に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路の製造に用いる化学的・機械的研磨用スラリー、より詳しくは、半導体集積回路の製造に使用される金属層や薄膜を研磨するための、改良された化学的・機械的研磨用スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】半導体ウェハは、一般に、シリコンやヒ化ガリウムのウェハのような基板を有し、その上に多数のトランジスタが形成される。トランジスタは、基板にパターン形成された領域と基材上の層によって、基板に化学的・物理

的に接続される。トランジスタは、周知の多重レベル接続を用いて相互に接続され、機能的回路を形成する。一般的な多重レベル接続は、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、タンタル(Ta)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、銅(Cu)、タングステン(W)の1種以上、又はこれらの組み合わせからなる種層薄膜を含んでなる。

【0003】相互接続を形成するための従来の技術は、Chowらの米国特許第4789648号の開示によって改良され、この特許は、基材上に共面の多重レベルの金属/絶縁材の膜を形成する方法に関する。広範囲な関心を得たこの技術は、多重レベル接続を形成する技術であり、デバイス作成の種々の工程において、金属層や薄膜の表面を平滑化するために化学的・機械的研磨(CMP)を使用する。一般に、化学的・機械的研磨は、上層の第1層を化学的・機械的に研磨すると同時に、その上に第1層が形成されている非平面の第2層を露出させる。このようなプロセスはベイヤーらの米国特許第4789648号に記載されており、この明細書は本願でも参考にして取り入れられている。簡潔に言えば、ベイヤーらは、上層の材料の表面が最初に被覆された第2層の上面と共面になるまで、研磨用パッドとスラリーを使用して第2層よりも高い速度で第1層を除去するCMPプロセスを開示している。化学的・機械的研磨のより詳しい説明については、米国特許第4671851号、同4910155号、同4944836号を参照されたい。これらの特許は本願でも参考にして取り入れられている。

【0004】研磨用スラリーの組成は、実用的な化学的・機械的研磨(CMP)プロセスを行う上で重要な要素である。CMPで使用される一般的な研磨用スラリーは、酸性又はアルカリ性溶液中にシリカやアルミナのような研磨材を含む。例えば、ベイヤーらの米国特許第4789648号は、アルミナ研磨材を、硫酸、硝酸、酢酸、及び脱イオン水と併用するスラリー配合物を開示している。同様に、Yuらの米国特許第5209816号は、アルミナ研磨材を、リン酸、過酸化水素、及び脱イオン水と併用する研磨用スラリーを開示している。Brancaloniらの米国特許第5391258号と同5476606号は、水系媒体、砥粒、アニオン(シリカの除去速度を調節する)を含む、金属とシリカの複合材料を研磨するためのスラリーを開示している。アニオンは少なくとも2種の酸性基を含み、第1の解離性酸のpKaは研磨用スラリーのpHよりも実質的に高くなく、その要件は実質的に0.5の単位で制限される。

【0005】CMPプロセスに使用されるこの他の研磨用スラリーは、Yuらの米国特許第5354490号、Cadienらの米国特許第5340370号、Yuらの米国特許第5209816号、Medellinの米国特許第5157876号、Medellinの米国特

許第5137544号、Coteらの米国特許第4956313号に記載されており、これらの特許は本願でも参考にして取り入れられている。

【0006】スラリー組成物の多くは特定の限定された用途には適切であるが、上記のスラリーは、下層の膜に対して膜の除去性が低く、また、一般的な多重レベルメタライゼーション構造の低い生産収率をもたらす有害な膜腐食を生じさせ易い。また、これら研磨用スラリーは、絶縁性媒体に対し、許容できない研磨速度とその選択レベルを呈する傾向にある。

【0007】したがって、均一な金属層と薄膜を形成し、不都合な汚染や表面欠陥が発生しない、改良された研磨用スラリーとその関係プロセスに対するニーズが存在している。特に、バリア膜(例、Ti、TiN、Ta)に対して低い選択性を有し、多重レベル接続を囲む絶縁体(例、シリカ、ガラス上のスピリン、低誘電率材料)に対して高い選択性を有し、有害性や腐食性でない、多重レベル接続のための研磨用スラリーを提供することが極めて望まれている。もう1つのニーズは、バリアと絶縁体膜に対して、それぞれ低い選択性と高い選択性の双方を提供することができる単一スラリーである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属層と薄膜を研磨するための化学的・機械的研磨用スラリーに関する。本研磨用スラリーは、水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む。好ましい態様において、研磨材は、約1.0 $\mu$ m未満のサイズ分布、約0.4 $\mu$ m未満の平均凝集体直径、及び研磨材凝集体自身のファンデルワールス力に打ち勝って反発するのに十分な力を有する金属酸化物凝集体からなる金属酸化物の研磨材である。もう1つの好ましい態様において、研磨材は、0.4 $\mu$ m(400nm)未満の一次粒径と約10m<sup>2</sup>/g〜約250m<sup>2</sup>/gの表面積を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子からなる金属酸化物の研磨材である。また、本発明の研磨用スラリーを用いて金属層を研磨する方法が開示される。

【0009】酸化剤、有機酸、及びその他の望ましい添加剤を選択することにより、本研磨用スラリーは、金属層に所望の速度の効果的な研磨を提供すると同時に、表面の不完全性、欠陥、コントロール不能な腐食を最少限にするように調整されることが可能である。また、本発明の研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に低くし又は抑制し、このため、絶縁材層について高い選択性を提供することが見出されている。さらに、本研磨用スラリーは、現状の集積回路技術に使用される他の薄膜材料の例えばチタン、窒化チタンなどについて、制御された研磨選択性を提供するように効果的に使用されることができる。

【0010】本発明は、金属層や薄膜を研磨するための化学的・機械的研磨用スラリーに関するものであり、水

系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む。本研磨用スラリーは、絶縁体層に対して高い選択性を提供することが見出されている。好ましくは、本研磨用スラリーは、バリヤ金属層又は薄膜に対しては低い選択性を提供する。

【0011】研磨材は、一般に、BET法と称される「S. Brunauer, P. H. Emmet, and Teller, J. Am. Chemical Society, Vol 60, 309頁, 1938年」の方法で測定して約 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $430\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することを特徴とする金属酸化物の研磨材であり、また、高純度であることが必要である。高純度とは、原材料の不純物のような出発源と微量のプロセス上の不純物の全不純物含有率が、一般に1%未満、好ましくは0.01% (100 ppm) 未満であることを意味する。

【0012】本発明の金属酸化物研磨材は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリア、及びこれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、金属酸化物はヒュームド研磨材又は沈降研磨材であり、より好ましくはヒュームド研磨材である。金属酸化物の研磨材は、当業者に公知の技術を用いて製造可能である。例えば、ヒュームド金属酸化物の製造は、酸素と水素の火炎中で適当な原料蒸気（例、アルミナ研磨材の場合は塩化アルミニウム）の加水分解を行う周知のプロセスである。燃焼プロセスにおいて概ね球形の溶融粒子が生成し、その直径はプロセスパラメーターによって変化する。アルミナ又は同様な酸化物のこれらの溶融した球（一般に一次粒子と称される）は、衝突によって接点で互いに融合し、枝分かれした三次元鎖状凝集体を生成する。この凝集体を破壊するのに必要な力はかなりのものであり、不可逆的と考えられることが多い。冷却と回収の際に、凝集体はさらに衝突し、ある種の機械的絡み合いを生じ、アグロメレートを形成することができる。アグロメレートは、ファンデルワールス力によって相互に弱い結合で支持されたものと考えられ、可逆であることができ、即ち、適当な媒体の中で適切に分散させることによってバラバラになることができる。

【0013】沈降研磨材は、通常の技術を用いて製造されることができ、一般に、高濃度の塩、酸その他の凝固剤の作用下で、水系媒体から所望の粒子を凝固させることによって生成される。粒子は、当業者に公知の常套技術によって、濾過、洗浄、乾燥され、反応生成物の他の残留物から分離される。また、研磨材は、ゾルゲル法やプラズマプロセスのような他の適切な技術によって製造されることもできる。

【0014】好ましい態様において、金属酸化物の研磨材は、約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満のサイズ分布、約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均凝集体直径、及び研磨材凝集体自身のファンデルワールス力に打ち勝つに足る力を有する金属酸化物凝集体からなる。このような金属酸化物研磨材は、研磨の

際に引っ掻き傷、小孔、ディボットその他の表面不完全性を抑制する又は発生させないのに有効であることが見出されている。本発明における凝集体サイズ分布は、透過型電子顕微鏡 (TEM) のような公知技術を用いて測定することができる。「平均凝集体直径」とは、TEM像の解析を使用した、即ち、凝集体の横断面積による平均相当球直径を意味する。「足る力」とは、金属酸化物粒子の表面電位又は水和力が、粒子間のファンデルワールス引力に打ち勝つに十分である必要があることを意味する。

【0015】もう1つの好ましい態様において、金属酸化物研磨材は、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$  (400 nm) 未満の一次粒子直径と約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する個々にバラバラの金属酸化物の球状粒子からなる。好ましくは、金属酸化物研磨材は、金属酸化物の濃い水分散系として研磨用スラリーの水系媒体中に混和され、この金属酸化物研磨材の水分散系は、一般に、約3%～約45%の固形分、好ましくは10%～20%の固形分である。金属酸化物の水分散系は、例えば、脱イオン水のような適切な媒体に金属酸化物研磨材をゆっくり添加してコロイド状分散系を作成するといった、通常の技術によって得ることができる。この分散系は、一般に、当業者に公知の高剪断混合にそれを供することによって仕上げられる。スラリーのpHは、コロイドの安定性を最大限にするため、下記に示すように等電点から遠ざけて調節されることができる。

【0016】より好ましい態様において、金属酸化物の濃い水分散系は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均凝集体サイズ分布を有し、また、 $\pm 10$ ミリボルトを上回る最大ゼータ電位を有する。ゼータ電位 ( $\zeta$ ) とは、電気二重層の境界を越える液体の全体と剪断面の間の、液体中で測定した電位差である。ゼータ電位は、水系媒体のpHに依存する。所与の金属酸化物研磨材の組成物について、等電点は、ゼータ電位がゼロであるpHと定義される。pHが等電点より高くなる又は低くなると、表面電荷はそれぞれ負に又は正に増加する。pHが増加又は減少し続けると、表面電荷は漸近線に達し、この漸近線は最大ゼータ電位と称される。最大ゼータ電位と等電点は金属酸化物の組成の関数であり、最大ゼータ電位は水系媒体に塩を添加することによって左右され得ることに留意すべきである。ゼータ電位についてのより詳しい説明については文献「R. J. Hunter, コロイド化学のゼータ電位 (Academic Press 1981)」を参照されたい。

【0017】本研磨用スラリー中の研磨材の充填レベルは、必要な研磨の程度によって決まり、スラリーの0.5%～55%であることができる。また、金属酸化物の研磨能力は、粒子の組成、結晶度、及び結晶相 ( $\gamma$  又は  $\alpha$ ) の関数である。所望の選択性と研磨速度を得るためには、金属酸化物研磨材の最適表面積と充填レベルが異

10

20

30

40

50

なる場合があることが経験されている。例えば、アルミナ研磨材は最終的研磨用スラリー中に、約1%~約12%、好ましくは2%~8%、より好ましくは3%~6%の固形分充填レベルを有する。

【0018】本発明の酸化剤は、金属層をその酸化物又はイオンに酸化するために、本研磨用スラリーに添加される。例えば、本発明において、酸化剤は、金属層をその酸化物に酸化する（例えば、アルミニウムを酸化アルミニウムに、銅を酸化銅に）ために使用されることができる。この層は機械的に研磨され、その層からそれぞれの酸化物が除去される。広範囲な酸化剤が使用され得るが、適切な酸化剤には、酸化性金属塩、酸化性金属錯体、非金属系酸化剤の例えば過酢酸や過ヨウ素酸、鉄系イオンの例えばニトレート、スルフェート、EDTA、シトレート、フェリシアン化カリウムなど、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩、あるいは過酸化物のその他のカチオン塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩、及びこれらの混合物が挙げられる。また、アルミニウムのような電気陰性の金属が使用された場合、水もまたスラリー中の効果的な酸化剤として使用され得ることが期待される。例えば、アルミニウムから $Al^{3+}$ イオンへの酸化のための標準的電気化学電位は、標準水素電極NHE（文献「*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*」 by M. Pourbaix, Pergamon Press, New York, 1966」に規定）に対してボルト（V）単位で表わして $E_o = -1.663 + 0.0197 \log (Al^{3+})$ であり、 $Al_2O_3$ への酸化については $E_o = -1.550 - 0.0591 pH$ である。 $H_2O^+$ と $H_2O$ 還元についての標準電位は同じ尺度で0Vである。実際の電位は、酸化剤の添加なしにある電解質の中でのアルミニウムの磨耗の際に測定することができ、標準水素電極に対して-1.4Vである。この電位は、 $H_2O^+$ と $H_2O$ の双方の活発な還元にとって十分に低い。電気化学的測定は、優勢な還元反応は水の反応であることを示す。

【0019】一般に、酸化剤は、スラリーの機械的・化学的研磨用成分をバランスさせながら、金属層の迅速な酸化を確保するのに十分な量でスラリー中に存在する。そのようなものとして、酸化剤は一般に、スラリー中に約0.5~15重量%、好ましくは1~7重量%の範囲で存在する。また、チタンやタンタルのようなウェハーのバリヤ層の研磨速度を改良する又は高めるために、無機酸やその塩が本研磨用スラリーに添加され得ることが見出されている。好ましい無機添加物には、硫酸、リン酸、硝酸、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、又はスルフェートやホスフェートのその他のカチオン塩が挙げられる。

【0020】酸化物の研磨速度に対する選択性を高めるため、一官能価酸、二官能価酸、ピロキシル/カルボキシレート酸、キレート化酸、非キレート化酸のような広範囲な通常の有機酸が使用されることができる。好ましくは、有機酸は、酢酸、アジピン酸、酪酸、カブリン酸、カブロン酸、カブリン酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ビルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、バレアリン酸、及びこれらの混合物の群から選択される。また、本発明の有機酸は、化学的・機械的研磨プロセスの際に、溶解性金属と錯体を形成し又は結合し、アルミニウムやチタンなどの金属薄膜の除去速度を改良する性能を有すると考えられる。

【0021】一般に、有機酸は、独立して又は他の有機酸と組み合わせられて、スラリーの安定性に悪影響を及ぼさずに酸化物の選択性を高めるのに十分な量でスラリー中に存在する。そのようなものとして、有機酸は一般に、約0.05~15重量%、好ましくは0.5~5.0重量%の範囲でスラリー中に存在する。本研磨用スラリーの酸化物研磨速度に対する選択性を改良する又は高めるには、本発明の金属酸化物研磨材、酸化剤、及び有機酸の間にある相互関係が存在することが見出されている。

【0022】酸化剤を含む研磨用スラリーを、沈降、凝集、酸化剤の分解から一層安定化させるため、界面活性剤、ポリマー安定剤その他の表面活性分散剤のような種々の添加剤を使用することができる。界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系でよく、2種以上の界面活性剤の組み合わせが採用されることもできる。また、界面活性剤の添加は、ウェハーのウェハー内部不均一性（WIWNU）を改良し、それによってウェハーの表面の平滑性を改良し、収率を高めるのに有用であり得ることが見出されている。

【0023】一般に、本発明において使用される界面活性剤のような添加剤の量は、スラリーの効果的な立体的安定性を得るのに十分とすべきであり、一般に、選択される特定の界面活性剤と金属酸化物研磨材の表面の性質によって異なるであろう。例えば、選択された界面活性剤が不十分な量で使用されると、安定化に対して殆ど又は全く効果がないであろう。他方で、過剰な量の界面活性剤は、スラリーの不都合な発泡及び/又は凝集をもたらすことがある。このため、界面活性剤のような添加剤は、一般に、約0.001~10重量%の量で存在すべきである。また、添加剤は、スラリーに直接添加されてもよく、あるいは、公知技術を用いて金属酸化物研磨材の表面に処理されてもよい。いずれの場合でも、添加剤の量は、本研磨用スラリーの所望濃度となるように調節される。

【0024】本研磨用スラリーは、当業者に公知の常套技術を用いて製造されることができる。一般に、酸化剤、有機酸、及びその他の所望の添加剤の例えば界面活性剤が、所定の濃度で脱イオン水や蒸留水のような水系媒体に添加され、それらの成分が媒体中に完全に溶解するまで低剪断条件下で混合される。ヒュームドアルミナのような金属酸化物研磨材の濃分散系がその媒体に添加され、最終的研磨用スラリーの所望の研磨材充填レベルまで希釈される。

【0025】本発明の研磨用スラリーは、一荷姿系（金属酸化物研磨材と酸化剤、所望により、安定な水系媒体中で）、二荷姿系（第1荷姿は安定な水系媒体中の金属酸化物研磨材、第2荷姿は酸化剤）、又は多荷姿系として使用することができ、また、ウェハーの目的とする金属層に使用するのに適切な任意の標準的研磨装置を備えることもできる。酸化剤が経時的に劣化又は加水分解する場合、複数の荷姿系が使用される。複数の荷姿系においては、研磨の直前に、酸化剤その他の所望の添加剤がスラリーに添加されることができる。

【0026】本発明の研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に抑え又は低下させ、したがって、高い選択性をもたらすことが見出されている。また、本研磨用スラリーは、現状の集積回路技術において、チタン\*

＊や窒化チタンなどの下層又はバリヤとして使用される他の薄膜材料に対し、制御された研磨選択性を提供するために効果的に使用されることができる。本発明の研磨用スラリーは、半導体集積回路製造の種々の工程で使用され、表面の不完全性や欠陥を抑制しながら、所望の研磨速度で効果的な研磨を提供することができる。

【0027】次に本発明の研磨用スラリーを例証するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0028】

【実施例】

例1

本発明による8種の研磨用スラリーを調製し、研磨材、酸化剤、及び有機酸と、研磨性と選択性との関係を調べた。スラリーは、ヒュームドアルミナ、酸化剤、有機酸、及び残りの脱イオン水から構成された。スラリーの特性を表1に示している。これらのスラリーを用い、Rodel社（Newark、デラウェア州）から入手した複合パッドを使用し、約12000Åの厚さを有するアルミニウム層を化学的・機械的研磨に供した。研磨条件と性能結果を表2に使用している。

【0029】

【表1】

表 1

サンプル	研磨材 ヒュームドアルミナ 濃度 (wt%)	酸化剤 過硫酸アンモニウム 濃度 (wt%)	有機酸 コハク酸 濃度 (wt%)
1	6	4	5
2	6	4	0.05
3	6	8	5
4	6	8	0.05
5	3	4	5
6	3	4	0.05
7	3	8	5
8	3	8	0.05

【0030】

40 【表2】

表 2

サンプル	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	テーブル 速度 (rpm)	スピンドル 速度 (rpm)	Al研磨 速度 (Å/分)	酸化物 速度 (Å/分)	選択性*
1	5	200	100	125	4993	13	384:1
2	5	200	100	125	4662	80	58:1
3	5	200	100	125	4782	21	228:1
4	5	200	100	125	4738	54	88:1
5	5	200	100	125	4196	13	323:1
6	5	200	100	125	4177	46	91:1
7	5	200	100	125	4133	15	276:1
8	5	200	100	125	4445	32	139:1

\* アルミニウム：熱酸化物の選択性、即ち、アルミニウム層と  
熱酸化物の研磨速度比

【0031】表2に示したように、研磨用スラリー中のアルミナ研磨材の含有率が3重量%から6重量%に増加すると、アルミナ除去速度が約500 Å/分ほど増加した。酸化剤の過硫酸アンモニウムが4%から8%に増加しても、変動因子に有意な影響を及ぼさなかった。有機酸のコハク酸が0.05%（サンプル2, 4, 6, 8）から5%（サンプル1, 3, 5, 7）に増加すると、酸化物除去速度が顕著に低下し、それによって約200:1ほど金属酸化物に対する選択性が増加した。この例は、研磨用スラリーの酸化物研磨速度に対する選択性を改良する又は向上させるための、本発明の金属酸化物研磨材、酸化剤、及び有機酸の相互関係を例証する。

例2

\* 本発明にしたがって7種の研磨用スラリーを調製し、種々の濃度での種々の有機酸の使用、及び研磨性と選択性に及ぼすそれらの効果を評価した。スラリーは、ヒュームドアルミナ、酸化剤、有機酸、及び残余の脱イオン水から構成された。スラリーの特性を表3に示す。スラリーを用い、インフレートポリウレタンフェルトパッド（カリフォルニア州のEl Dorado HillsにあるRippey社より入手）を使用して、約12000 Åの厚さを有するアルミニウム層を化学的・機械的に研磨した。研磨条件と性能結果を表4に示す。

【0032】

【表3】

\* 30

表 3

サンプル	スラリーの研磨材 (wt%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸化剤 (wt%)	有機酸 (wt%)
1	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酢酸 (0.5%)
2	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酢酸 (3.0%)
3	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (0.5%)
4	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (3.0%)
5	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	フタル酸 (0.2%)
6	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	グルコン酸 (0.5%)
7	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	グルコン酸 (3.0%)

【0033】

【表4】

表 4

サンプル	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	テーブル 速度 (rpm)	スピンドル 速度 (rpm)	Al研磨 速度 (Å/分)	酸化物 速度 (Å/分)	選択性*
1	5	200	50	50	1963	4.3	457:1
2	5	200	50	50	1451	0.2	7255
3	5	200	50	50	1090	1.75	623
4	5	200	50	50	1128	10.35	109
5	5	200	50	50	1768	12.3	144
6	5	200	50	50	613	17.7	34.6
7	5	200	50	50	341	4.75	71.8

\* アルミニウム：熱酸化物の選択性、即ち、アルミニウム層と  
熱酸化物の研磨速度比

【0034】表4は、酸化物の研磨速度を抑え、それによって選択性を顕著に高めるために、各種の有機酸が本発明の研磨用スラリーに使用され得ることを例証している。望ましい高選択性とは、一般に、第1層（アルミニウム）と第2層（熱酸化物）の間に50:1以上の除去比を除するものとして定義される。従来技術で既に公知のスラリーと異なり、本発明の研磨用スラリーは、絶縁材層のSiO<sub>2</sub>に対して高度の選択性を示す。また、所望の研磨速度に応じて、また許容できるウェハー処理量を達成するためには、Al研磨速度が改良される必要があり得ることを注意すべきである。

\* 例3

例2のサンプル3と4の研磨用スラリーをさらに検討し、他の金属層に及ぼす本発明の効果を例証した。サンプル3と4の特性を表5に示す。スラリーを用い、Rode 128"パッド（デラウェア州のニューアークにあるRode 1社より入手）を使用して、約12000Åの厚さを有するチタン層を化学的・機械的に研磨した。研磨条件と性能結果を表6に示す。

【0035】

【表5】

\*  
表 5

サンプル	スラリーの研磨材 (wt%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸化剤 (wt%)	有機酸 (wt%)
1	ヒュームド7%ミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (0.5%)
2	ヒュームド7%ミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (3.0%)

【0036】

※ ※ 【表6】  
表 6

サンプル	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	テーブル 速度 (rpm)	スピンドル 速度 (rpm)	Al研磨 速度 (Å/分)	Ti速度 (Å/分)	選択性*
1	5	200	50	50	1090	259	4:1
2	5	200	50	50	1128	598	2:1

\* アルミニウム：チタンの選択性、即ち、アルミニウム層と  
チタンの研磨速度比

【0037】表6は、アルミニウム対酸化物の選択性を改良することに加え、本発明の研磨用スラリーは、Ti除去速度を高め、それによってTiに対する選択性を低めるためにも使用され得ることを実証している。望まし

い低選択性とは、一般に、第1層と第2層の間で10:1以下の除去速度を有するものとして定義される。より好ましくは、第1層と第2層の間で5:1未満の除去速度である。このプロセスは、半導体回路の製造におい



て、Alチップ内配線を有するTiクラディング膜に対する望ましい選択性を提供するために効果的に再現されることができる。

【0038】研磨用スラリーの中の有機酸の緩衝能力又は濃度は、低いTi選択性を助長する上で重要な役を果たすことが分っている。スラリーの遊離酸成分として表わされ得る緩衝性能は、全酸量に対する遊離酸を計算する公知方法を用いて求められることができる。

#### 例4

研磨用スラリーを調製し、アルミニウムの溶解と自己不動態化を評価した。スラリーは、研磨材として3重量%のヒュームドアルミナ、有機酸として3重量%のコハク酸、酸化剤として4重量%の過硫酸アンモニウム、及び残余の脱イオン水から構成された。図1に示したような回転ディスク電極(RDE)装置のセットアップを使用し、磨耗によってアルミニウム表面を連続的に更新しながらアルミニウムの溶解速度を測定し、同時に研磨直後のスラリー中の金属の腐食と不動態化を評価した。スラグの形態のアルミニウムと銅からなる金属サンプルを付着抵抗性のスリーブの中に埋設し、回転ローターに取り付けた。この電極を、摩擦パッドを底にして電気化学セルの中に配置した。500 rpmの制御された回転と1200グラムの方下圧力を適用し、スラグの金属表面をスラリーで研磨し、同時に電極によって得られる電気化学的データを計算することによってその溶解を測定した。研磨による測定が終了した後(約200秒間を要した)、電極をパッドから引き上げ、一方で電極の回転と電極電位の同時測定は継続した。約5分間の後に電位が安定した後、上記の動的電位分極を再度適用し、研磨中の溶解速度を測定した。10mV/秒の掃引速度と十分に高い電圧範囲は、速度の測定と速度測定工程の実施を可能にした。

【0039】スラリーから得られた結果を図2と図3に示す。研磨工程の際に、アルミニウムは $7.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  ( $1728 \text{ A/分}$ )の速度で溶解する。ここで\*

\* 図3から分るように、研磨が停止すると、直ちにアルミニウム電位は迅速に増加し、表面の再不動態化が始まる。研磨の後のアルミニウムの溶解は遅く(湿式エッチングと同等)、即ち約 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 又は $2.4 \text{ A/分}$ である。電位の経時曲線は、通常の腐食に敏感なアルミニウムは容易に再不動態化することを示す。その結果、有機酸は腐食抑制剤として作用し、それによって、化学的・機械的研磨プロセスの際の何らかの制御不能な腐食ロスを抑制することが分った。

【0040】上述のように、本研磨用スラリーの酸化剤、有機酸その他の添加剤は、所望の研磨速度で金属層に対する有効な研磨を提供すると同時に、表面の不完全性、欠陥、制御不能な腐食ロスを抑制するように調節されることができる。また、本発明の研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に低減し又は抑制し、このため誘電体層に対して高い選択性をもたらすことが分った。また、本研磨用スラリーは、銅やチタンなどの現状の集積回路技術で使用されるその他の薄膜材料、及びチタン、窒化チタン、チタタンングステンその他の同様な合金に対し、制御された研磨選択性を提供するために効果的に使用されることができる。

【0041】本発明は、本願で例示し説明した特定の態様に限定されるものではなく、本発明の範囲と技術的思想から逸脱することなく種々の変更や改良があり得ることを理解すべきである。

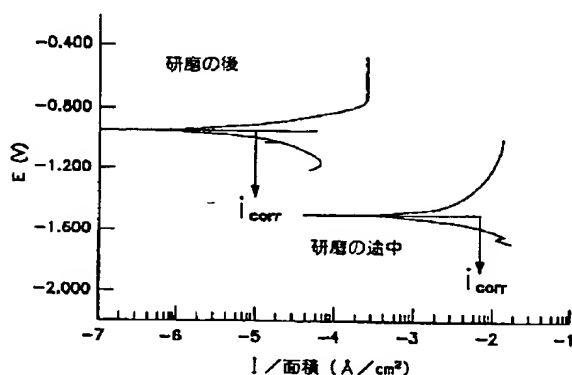
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】例6で説明したような研磨の途中と後の金属溶解の電気化学的測定に使用される装置の概略図である。

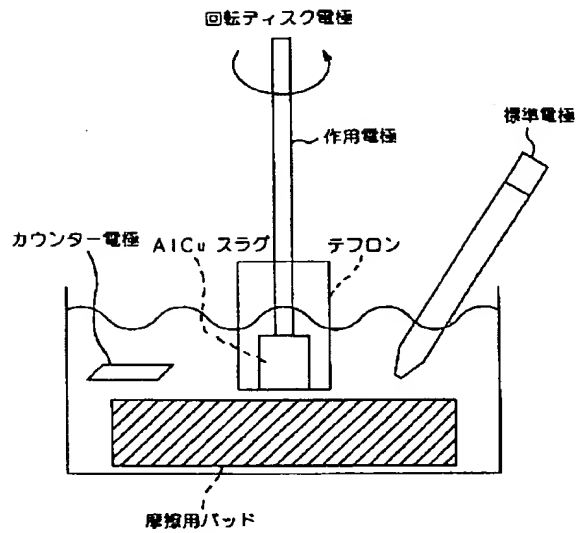
【図2】アルミニウム-銅のスラブの研磨中と研磨後の、X軸の研磨( $\text{A/cm}^2$ )とY軸の電位(ボルト)の関係を測定した電気化学的データの例である。

【図3】表面の研磨が中断した後の、X軸の時間の関数として測定したY軸の腐食電位(ボルト)の変化の例である。

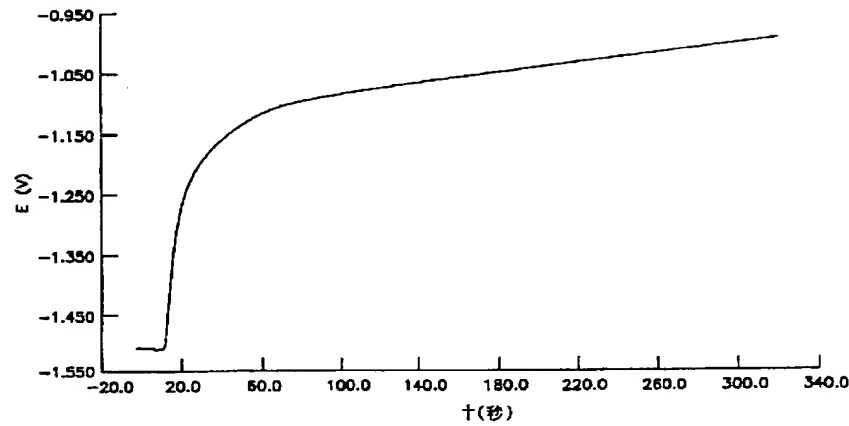
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ブラスト ブルジク カウフマン  
アメリカ合衆国, イリノイ 60134, ジュ  
ネバ, イーストン アベニュー 721  
(72)発明者 ロドニー シー, キストラー  
アメリカ合衆国, イリノイ 60175, セン  
ト チャールズ, スティーブル チェイス  
42ウエスト597

(72)発明者 ブライアン エル, ミュラー  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オー  
ロラ, ブレイン コート 3235  
(72)発明者 クリストファー シー, ストレンツ  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オー  
ロラ, ブルマートン コート 3236